

10/ 634-994 11. B. 03

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00681546

PREVENTION OF DISCOLORATION OF FROZEN GREEN VEGETABLE

PUB. NO.: 56-001846 [JP 56001846 A]

PUBLISHED: January 10, 1981 (19810110)

INVENTOR(s): MORI ZENJI

APPLICANT(s): NICHIREI KK [352309] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.: 54-076354 [JP 7976354]

FILED: June 19, 1979 (19790619)

INTL CLASS: [3] A23B-007/148; A23B-007/00; B65B-031/02

JAPIO CLASS: 11.4 (AGRICULTURE -- Food Products); 14.2 (ORGANIC  
CHEMISTRY

-- High Polymer Molecular Compounds); 31.2 (PACKAGING --  
Containers)

JAPIO KEYWORD: R020 (VACUUM TECHNIQUES); R046 (CHEMISTRY -- Gas  
Barrier

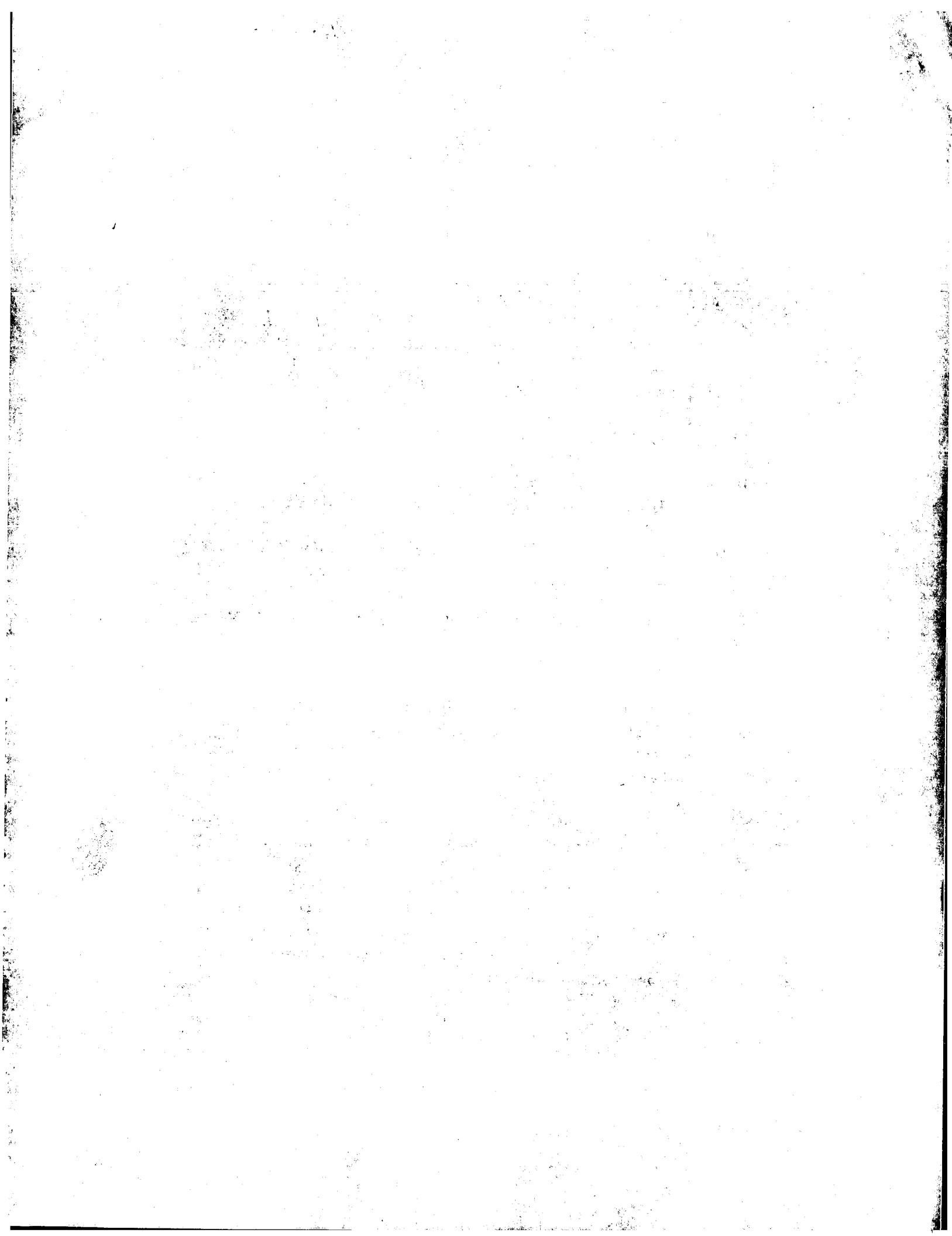
Resins)

JOURNAL: Section: C, Section No. 48, Vol. 05, No. 45, Pg. 158, March  
25, 1981 (19810325)

#### ABSTRACT

PURPOSE: When green vegetables are refrigerated under illumination, these vegetables are tightly packaged with a high transparency or translucent film of high gas barrier property under vacuum or replacement with an inert gas, to prevent the discoloration.

CONSTITUTION: On the refrigeration of green vegetables containing chlorophyll such as green pea or spinach under light illumination, these vegetables are packaged with a transparent or translucent film with an oxygen permeability of less than 40cc/ m<sup>2</sup>.24hr atm. at 27c and 65% RH and the inside of the package is evacuated with a vacuum of at least 750mnHg so that the oxygen concentration in the package comes down to less than 0.5vol% or replaced with an inert gas such as nitrogen or carbon dioxide, then the package is tightly sealed.



⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56-1846

⑤Int. Cl. <sup>3</sup> A 23 B 7/148 7/00 B 65 B 31/02	識別記号 101	府内整理番号 7115-4B 7115-4B 7724-3E	⑩公開 昭和56年(1981)1月10日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	-------------	---	--

(全 4 頁)

④緑色冷凍野菜類の変色防止方法

⑪特 願 昭54-76354  
 ⑫出 願 昭54(1979)6月19日  
 ⑬發明者 毛利善治

東久留米市本町3丁目11番27号  
 ⑭出願人 日本冷蔵株式会社  
 東京都千代田区三崎町三丁目3  
 番23号  
 ⑮代理人 弁理士 酒井一 外2名

明細書

1. 発明の名称 緑色冷凍野菜類の変色防止方法
2. 特許請求の範囲
  - (1) クロロフィルを含む緑色冷凍野菜類を照明下に凍結貯蔵するにあたり、ガスバリヤー性の高い少くとも一部が透明または半透明のフィルム製の包装内に前記緑色冷凍野菜類を収納し、前記野菜類の全体積に対して包装内に存在する酸素の濃度が0.5容積%以下となるよう真空脱気またはガス置換して密封包装することを特徴とする緑色冷凍野菜類の変色防止方法。
  - (2) 前記ガス置換を窒素ガスまたは炭酸ガスにて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の変色防止方法。
  - (3) 前記真空脱気を少くとも750 cmHgの真空中で5乃至30秒間行なうこととする特許請求の範囲第1項記載の変色防止方法。
  - (4) 前記ガスバリヤー性の高い少くとも一部が透明または半透明のフィルムを、27°C, 65%RHにおける酸素ガスの透過度が40 cc/m<sup>2</sup>・24

時間・気圧以下のフィルムとすることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の変色防止方法。

- (5) 前記緑色冷凍野菜類をクリーンピース、えだ豆、そら豆、キヌサヤ、インゲン、ホウレンソウ、ブロッコリ、しゅんぎく、ビーマン、にら及び緑色アスパラガスからなる群から選択することを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の変色防止方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は緑色冷凍野菜類の変色防止方法、更に詳細にはクロロフィルを含む緑色冷凍野菜類を照明下に凍結貯蔵する際、該野菜類が変色するのを防止する方法に関する。

クロロフィルを含む緑色野菜類、たとえばクリーンピース、えだ豆、そら豆、キヌサヤ、インゲン、ホウレンソウ、しゅんぎく、ビーマン、にら、ブロッコリ、緑色アスパラガス等を凍結貯蔵して云わゆる冷凍食品として販売する場合、透明若しくは半透明の包装袋に収納して螢光燈等の照明下

に陳列しておくと緑色野菜類の色が変色して商品価値が低減してしまうことは從来知られている。故に、光の透過を防止するため合成樹脂フィルムの包装袋全体を着色したり、紙製の包装箱を用いて光を遮断し冷凍野菜類が陳列保存中に変色してしまうのを防止している。ところが、食品の購入の際には消費者は直接内容物を目で確認してから買う傾向があり、内容物の確認のできない従来の包装では商品価値が甚だ低下してしまい、販売性に欠けるものであつた。

本発明はこれら従来の包装の欠点を改善した緑色冷凍野菜類の変色防止方法を提供することを目的とする。すなわち、内容物を直接確認し得る透明または半透明の包装を用い照明下に陳列保存しても緑色冷凍野菜類の変色が生じない極めて商品価値の高い変色防止方法を提供することを目的とする。

本発明によれば、クロロフィルを含む緑色冷凍野菜類を照明下に凍結貯蔵するにあたり、ガスバリアー性の高い少くとも一部が透明または半透明

- 3 -

が関与しているというこれまで全く知られていないかつた事実を発見し、本発明に至つたのである。すなわち、クロロフィルは酸素の存在下でなければ、たとえ光を照射しても分解せず、しかもクロロフィルの分解は酸素の存在量と関連性があるということである。更に詳述すれば、緑色野菜類の全体積に対して包装内に存在する酸素の濃度が0.5容積%以下であれば、実質上認知し得る変色は全く生じない。緑色野菜類の単位体積当たりに含まれるクロロフィルの含有量はほぼ一定であり、単位体積当たり最もクロロフィルの存在量の少ないグリーンピースが最も酸素の影響を受けて変色しやすいわけであるが、緑色野菜類の全体積に対して包装内に存在する酸素濃度が0.5容積%以下ではいずれの緑色野菜も全く変色しない。酸素濃度が0.5容積%を超えると長期間保存した場合、変色を生ずることがあるので上記の範囲とする必要がある。

酸素濃度が緑色冷凍野菜類の全体積に対して0.5容積%以下とするには真空脱気またはガス置

のフィルム製の包装内に前記緑色冷凍野菜類を収納し、前記野菜類の全体積に対して包装内に存在する酸素の濃度が0.5容積%以下となるよう真空脱気またはガス置換して密封包装することを特徴とする緑色冷凍野菜類の変色防止方法が提供される。

クロロフィルを含む緑色野菜類の変色の原因は光線、特に紫外線によりクロロフィルが分解するためであるということは公知である。ところが、本発明者の研究によれば、可視光線によつてもクロロフィルは著しく分解することが確認され、従来行われている光を遮断して包装する方法がクロロフィル分解の抑制に有効であることが認められた。しかしながら、透明または半透明の包装では光が透過して緑色野菜類中に含まれるクロロフィルが分解して変色の原因となることも確認された。包装内容物を直接確認できる透明または半透明のフィルム製の包装を用い、しかもクロロフィルの分解を抑制するという困難な課題について鋭意研究した結果、クロロフィルの分解に空気中の酸素

- 4 -

換して密封包装する。ガス置換は不活性ガス、たとえば窒素ガスまたは炭酸ガス等にて行なうのが望ましいが、クロロフィルの分解に関与しないガスであれば、その他のガスを用いてもよい。真空脱気を行なう場合には、少くとも750mmHgの真空度にて5乃至30秒間、好ましくは760mmHgの真空度にて10乃至20秒間脱気を行つて密封する。750mmHg以下の真空度では効率よく脱気密封することができなくなり好ましくない。また、5秒以下の脱気時間では実際上十分脱気することができず、一方30秒を超えると効率が低下してしまいましくない。

本発明の変色防止方法を適用し得る緑色野菜類はクロロフィルを含むものであれば、いかなる緑色野菜類にも有効であるが、特にグリーンピース、えだ豆、そら豆、キヌサヤ、インゲン、ホウレンソウ、ブロッコリ、しゆんぎく、ビーマン、にら、緑色アスパラガス等を挙げることができる。これら緑色野菜類は公知のプランチング処理（酵素類の不活性化処理）を行つた後冷凍したものでも、

- 5 -

またプランチング処理せずに冷凍したものでもよい。

かような緑色冷凍野菜類をガスバリヤー性の高い少くとも一部が透明または半透明のフィルム製の包装に収納し、上述のように真空脱気またはガス置換を行つて密封包装するが、該フィルムとしては27°C, 65%RHにおける酸素ガスの透過度が $40\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$ ・気圧以下の合成樹脂フィルムを用いるのが望ましい。酸素ガスの透過度が $40\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$ ・気圧以上のものを用いると長期間保存した場合、酸素ガスが包装内に侵入し、変色の危険性があるので好ましくない。

本発明の方法によれば、内容物を目で直接確かられる透明または半透明の包装内に収納し長期間照明下に陳列しても全く変色を生じない極めて有用な変色防止方法が達成された。

以下本発明を下記の実施例につき説明する。

#### 実施例 1

クロロフィルが光と酸素との存在下で分解することを確認するため次の実験を行つた。

-7-

-8-

サンプル番	表 1		
	照射の有無	貯蔵14日目の袋内O <sub>2</sub> vol%	クロロフィルaの残存量 (mg)
M1	無	24.1	6.6
M2	有	24.0	5.4
M3	有	0.4	6.5
M4	有	0.1	6.6
M5	有	微量	6.4

上記の結果から明らかのように、サンプルM2ではクロロフィルaの残存量が5.4 mgに減少し、クロロフィルaが分解したことを示すが、他の場合にはほとんどクロロフィルaの分解が生じていないことが判る。

#### 実施例 2

グリーンビース100 cc(約100 g)を27°C, 65%RHにおける酸素ガスの透過度が $10\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$ ・気圧のプラスチックフィルムKフレックス(商品名クレハ化学工業)製の袋に収納し、表2に示す成分のガスを100 cc袋内に入れた。ただし、実験M15については760 mmHgの真空中に

ホウレンソウよりクロロフィルa 6.6 mgを抽出し、口紙に吸着させた。プラスチックフィルムKフレックス(商品名クレハ化学工業)製の袋(内容積5 mL)に口紙を入れ、下記の5組のサンプルをつくつた。

- サンプルM1 袋内に空気を入れたもの
- サンプルM2 袋内に空気を入れたもの
- サンプルM3 袋内の空気をCO<sub>2</sub>にて置換したもの
- サンプルM4 袋内の空気をN<sub>2</sub>にて置換したもの
- サンプルM5 真空脱気したもの
- サンプルM1乃至5を-18°Cにて貯蔵した。
- サンプルM2乃至5については螢光燈の照明下(照度1000 Lux.)にて14日間連続照射した後口紙を取り出しクロロフィルaの残存量を調べた。結果を下記の表1に示す。

て10秒間真空脱気した。

-18°Cにて貯蔵し、螢光燈の照明下(照度1000 Lux.)において14日間連続照射した結果を表2に示す。

実験番	O <sub>2</sub> 含有量 (cc) (注1)	N <sub>2</sub> 含有量 (cc)	CO <sub>2</sub> 含有量 (cc)	表 2	
				クロロフィルaの減少率(%) (注2)	
1	25.0	75.0	微量	25.3	
2	10.0	90.0	"	32.0	
3	4.2	95.8	"	32.0	
4	1.4	98.6	"	5.3	
5	1.0	99.0	"	5.3	
6	0.5	99.5	"	0	
7	0.1	99.9	"	0	
8	18.9	6.0	75.1	32.6	
9	9.2	6.0	84.8	21.5	
10	5.2	6.0	88.8	21.1	
11	1.8	6.0	92.2	14.5	
12	1.0	6.0	93.0	11.9	
13	0.5	6.0	93.5	0	
14	0.2	6.0	93.8	0	
15	微量	微量	微量	0	

-9-

-10-

注1. ガス濃度は貯蔵開始時のものを示す。

注2. クロロフィル $\alpha$ の減少率は遮光して14日間貯蔵したクロロフィル $\alpha$ の量を基準として算出した。

上記の結果から明らかのように、実験 $\#1$ 乃至 $7$ において窒素の置換量を増大し、酸素の含有量を $0.5\text{cc}$ 以下にするとクロロフィル $\alpha$ の減少率が $0\%$ となり、分解しないことが判る。同様に実験 $\#8$ 乃至 $14$ において炭酸ガスの置換量を増大して酸素の含有量を $0.5\text{cc}$ 以下とすると、クロロフィル $\alpha$ の減少率が $0\%$ となり、分解しないことが判る。実験 $\#15$ において真空脱気した場合も減少率 $0\%$ を示した。

引続いて30日間螢光燈の照明下に貯蔵したが、実験 $\#6, 7, 13, 14, 15$ についてのクロロフィル $\alpha$ の減少率は $0\%$ であつた。